

Cd



PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : C08G 59/00	A2	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/20483 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 13. April 2000 (13.04.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/07143 (22) Internationales Anmeldedatum: 25. September 1999 (25.09.99) (30) Prioritätsdaten: 198 45 607.7 6. Oktober 1998 (06.10.98) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL TEROSON GMBH [DE/DE]; Hans-Bunte-Strasse 4, D-69123 Heidelberg (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHENKEL, Hubert [DE/DE]; Robert-Schumann-Strasse 19/1, D-69207 Sandhausen (DE). (74) Anwalt: MATHES, Nikolaus; Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien, Patente (VTP), D-40191 Düsseldorf (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, CA, CN, CZ, HU, ID, IN, JP, KR, MX, PL, SK, TR, US, ZA, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.</i>
(54) Title: IMPACT-RESISTANT EPOXIDE RESIN COMPOSITIONS (54) Bezeichnung: SCHLAGFESTE EPOXIDHARZ-ZUSAMMENSETZUNGEN (57) Abstract <p>Condensation products comprised of carboxylic acid dianhydrides, diamines or polyamines, especially polyoxyalkylene amines and polyphenolene or aminophenolene are suited as structural constituents for epoxide resin compositions. In addition, these compositions contain conventional rubber-modified epoxide resins and liquid and/or solid polyepoxides and conventional hardeners and accelerators, and they optionally contain fillers and rheology auxiliary agents. The inventive compositions are suited as impact-resistant, impact-peel-resistant and peel-resistant adhesives used in vehicle manufacturing and in electronics. These adhesives exhibit very good impact-peel characteristics, especially at very low temperatures.</p>		
(57) Zusammenfassung <p>Kondensationsprodukte aus Carbonsäuredianhydriden, Di- oder Polyaminen, insbesondere Polyoxyalkylenaminen und Polyphenolen oder Aminophenolen eignen sich als Aufbaukomponente für Epoxidharz-Zusammensetzungen. Zusätzlich enthalten diese Zusammensetzungen übliche kautschukmodifizierte Epoxidharze sowie flüssige und/oder feste Polyepoxide sowie übliche Härter und Beschleuniger und ggf. Füllstoffe und Reologiehilfsmittel. Derartige Zusammensetzungen eignen sich als schlagfeste, schlagschälteste und schälteste Klebstoffe im Fahrzeugbau und in der Elektronik. Insbesondere bei sehr tiefen Temperaturen weisen diese Klebstoffe sehr gute Schlag-Schäl-Eigenschaften auf.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauritanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

"Schlagfeste Epoxidharz-Zusammensetzungen"

Die vorliegende Erfindung betrifft Gemische aus speziellen Copolymeren mit mindestens einer Glasübergangstemperatur von -30°C oder niedriger und phenolterminierten Polyamiden bzw. Polyimiden, Gemische dieser Komponenten mit Epoxidharzen und/oder Addukten von Epoxidharzen an das Copolymere mit niedriger Glasübergangstemperatur und/oder das Polyamid oder das Polyimid sowie thermisch aktivierbare latente Härter für die Harzkomponenten, sowie gegebenenfalls Beschleuniger, Füllstoffe, Thixotropierhilfsmittel und weitere übliche Zusatzstoffe. Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung dieser Zusammensetzungen sowie zu deren Verwendung als reaktiven Klebstoff.

Reaktive Schmelzklebstoffe auf Epoxidbasis sind bekannt. Im Maschinen-, Fahrzeug- oder Gerätebau, insbesondere im Flugzeugbau, Schienenfahrzeugbau oder Kraftfahrzeugbau werden die Bauteile aus den verschiedenen metallischen Komponenten und/oder Verbundwerkstoffen in zunehmendem Maße mit Hilfe von Klebstoffen gefügt. Für strukturelle Verklebungen mit hohen Anforderungen an die Festigkeit werden in großem Umfang Epoxidklebstoffe eingesetzt, insbesondere als heißhärtende, einkomponentige Klebstoffe, die häufig auch als reaktive Schmelzklebstoffe formuliert werden. Reaktive Schmelzklebstoffe sind dabei Klebstoffe, die bei Raumtemperatur fest sind und bei Temperaturen bis zu etwa 80 bis 90°C erweichen und sich wie ein thermoplastisches Material verhalten. Erst bei höheren Temperaturen ab etwa 100°C werden die in diesen Schmelzklebstoffen vorhandenen latenten

Härter thermisch aktiviert, so daß eine irreversible Aushärtung zu einem Duroplasten erfolgt. Zum Fügen der Bauteile, z. B. in der Fahrzeugindustrie, wird der Klebstoff zunächst warm auf mindestens eine Substratoberfläche aufgebracht, die zu verbindenden Bauteile werden dann gefügt. Beim Abkühlen erstarrt der Klebstoff dann und schafft durch dieses physikalische Erstarren eine ausreichende Handhabungsfestigkeit, d. h. eine vorläufige Verbindung. Die so miteinander verbundenen Bauteile werden in den verschiedenen Wasch-, Phosphatier- und Tauchlack-Bädern weiter behandelt. Erst anschließend wird der Klebstoff in einem Ofen bei höheren Temperaturen gehärtet.

Konventionelle Klebstoffe und Schmelzklebstoffe auf Basis von Epoxidharzen sind in ausgehärtetem Zustand hart und spröde. Die mit Ihnen erhaltenen Klebungen weisen zwar in aller Regel eine sehr hohe Zugscherfestigkeit auf. Bei schälender, schlagender oder schlagschälender Beanspruchung, insbesondere bei tieferen Temperaturen platzen diese jedoch ab, so daß es bei dieser Beanspruchungsart der Klebefuge leicht zum Bindungsverlust kommt. Es hat daher bereits zahlreiche Vorschläge gegeben, Epoxidharze durch flexible Zusätze so zu modifizieren, daß ihre Sprödigkeit deutlich reduziert wird. Ein gängiges Verfahren beruht auf der Verwendung spezieller Kautschukaddukte an Epoxidharze, die als heterodisperse Phase in der Epoxidharzmatrix eingelagert sind, so daß die Epoxide schlagfester werden, diese Epoxidharz-Zusammensetzungen werden auch als „Toughened“ bezeichnet. Eine gängige, bekannte Modifizierung von Epoxidharzen der vorgenannten Art besteht in der Umsetzung eines Polybutadien-Co-Acrylnitrilcopolymers mit Carboxyl-Endgruppen mit einem Epoxidharz. Dieses Kautschuk-Epoxidaddukt wird dann in einem oder mehreren unterschiedlichen Epoxidharzen eindispersiert. Dabei muß die Reaktion des

Epoxidharzes mit dem carboxylgruppenhaltigen Butadien-Acrylnitrilkautschuk so geführt werden, daß es nicht zu einer vorzeitigen Aushärtung des Adduktes führt. Obwohl derartig modifizierte Epoxidharz-Zusammensetzungen in bezug auf ihre Schlagfestigkeit bereits eine deutliche Verbesserung gegenüber den unmodifizierten Epoxidharzen darstellen, ist ihr Verhalten gegenüber schälenden bzw. schlagschälenden Beanspruchungen immer noch nicht ausreichend.

Aus der EP-A-0 343 676 sind Schmelzklebstoffzusammensetzungen bekannt, die aus einem Gemisch von mehreren Epoxidharzen, einem phenolischen Harz sowie einem Polyurethan-Epoxidaddukt zusammengesetzt sind. Das darin enthaltene Polyurethan-Epoxidaddukt besteht aus einem Umsetzungsprodukt von mehreren Polyalkylenglykolhomo- und Copolymeren mit primären und sekundären OH-Gruppen, einem Diisocyanat und mindestens einem Epoxidharz. Es wird angegeben, daß diese Schmelzklebstoffzusammensetzung gegenüber verschiedenen, kommerziellen einkomponentigen Schmelzklebstoffzusammensetzungen in ihrer Scherfestigkeit, Schälfestigkeit und Schlagfestigkeit verbessert sind, über die Klebstoffeigenschaften der ausgehärteten Klebefuge bei tiefen Temperaturen werden keine Angaben gemacht.

Die US-A-5 290 857 beschreibt eine Epoxidharzklebstoffzusammensetzung enthaltend ein Epoxidharz sowie ein pulverförmiges Kern/Schalepolymer und einen wärmeaktivierbaren Härter für das Epoxidharz. Das pulverförmige Kern/Schalepolymer ist zusammengesetzt aus einem Kern enthaltend ein Acrylat- oder Methacrylatpolymer mit einer Glasübergangstemperatur von -30°C oder niedriger und einer Schale enthaltend ein Acrylat- oder Methacrylatpolymer, das vernetzende Monomereinheiten enthält und dessen

Glasübergangstemperatur größer oder gleich 70°C ist, wobei das Gewichtsverhältnis des Kerns zur Schale im Bereich zwischen 10:1 bis 1:4 liegt. Es wird angegeben, daß diese Zusammensetzungen ausgezeichnete Klebstoffeigenschaften wie Schlagfestigkeit, Zugscherfestigkeit und T-Schälfestigkeit haben und außerdem eine gute partielle Gelierbarkeit besitzen. Angaben über die Eigenschaften von Verklebungen mit diesen Klebstoffen bei tiefen Temperaturen werden nicht gemacht.

In analoger Weise beschreibt die US-A-5 686 509 eine adhäsionsverstärkende Zusammensetzung für Epoxidharze bestehend aus pulverförmigen Copolymerteilchen, die ionisch mit einem mono- oder divalenten Metallkation vernetzt sind. Dabei ist der Kernbereich des Kern/Schalepolymers aus einem Dienmonomer und gegebenenfalls vernetzenden Monomereinheiten zusammengesetzt, der eine Glasübergangstemperatur kleiner oder gleich -30°C hat. Das Schalencopolymer hat eine Glasübergangstemperatur von mindestens 70°C und ist aus Acrylat oder Methacrylatmonomereinheiten und radikalisch polymerisierbare ungesättigte Carbonsäureeinheiten zusammengesetzt. Die Klebstoffzusammensetzung soll dabei auf 100 Teile Epoxidharz 15 bis 60 Gewichtsteile des adhäsionsverstärkenden Copolymerpulvers und 3 bis 30 Gewichtsteile eines hitzeaktivierbaren Härtingsagens haben. Diese Zusammensetzungen werden zur Anwendung als Strukturklebstoffe für Automobilteile empfohlen. Angaben über die Tieftemperatureigenschaften derartiger Verklebungen werden nicht gemacht.

Aus der EP-A-0 308 664 sind Epoxidharz-Zusammensetzungen bekannt, die ein Epoxid-Addukt eines carboxylgruppenhaltigen Copolymeren auf Basis von Butadien-Acrylnitril oder ähnlichen Butadiencopolymeren enthalten sowie ein Umsetzungsprodukt eines in Epoxidharzen löslichen oder dispergierbaren

elastomeren Prepolymeren mit endständigen Isocyanatgruppen mit einem Polyphenol oder Aminophenol sowie nachfolgender Umsetzung dieses Adduktes mit einem Epoxidharz. Weiterhin können diese Zusammensetzungen ein oder mehrere Epoxidharze enthalten. Fernerhin werden zur Härtung für diese Zusammensetzungen aminofunktionelle Härter, Polyaminoamide, Polyphenole, Polycarbonsäuren und ihre Anhydride oder katalytische Härtungsmittel und gegebenenfalls Beschleuniger vorgeschlagen. Es wird angegeben, daß diese Zusammensetzungen sich als Klebstoffe eignen, die je nach konkreter Zusammensetzung hohe Festigkeit, hohe Glasübergangstemperatur, hohe Schälfestigkeit, hohe Schlagzähigkeit oder hohe Reißfortpflanzungsbeständigkeit haben können.

In analoger Weise beschreibt die EP-A-0 353 190 Epoxidharz-Zusammensetzungen enthaltend ein Addukt aus einem Epoxidharz und einem carboxylierten Butadien-Acrylnitrilcopolymeren sowie ein Umsetzungsprodukt eines hydroxyl-, mercapto- oder aminoterminierten Polyalkylenglycols mit einer Phenolcarbonsäure mit nachfolgender Umsetzung der phenolischen Gruppe mit einem Epoxidharz vor. Der EP-A-0 353 190 ist zu entnehmen, daß diese Zusammensetzungen sich zur Herstellung von Klebstoffen, Klebefilmen, Patches, Dichtungsmassen, Lacken oder Matrixharzen eignet.

Gemäß der Lehre der EP-A-0 354 498 bzw. EP-A-0 591 307 lassen sich reaktive Schmelzklebstoffzusammensetzungen aus einer Harzkomponente, mindestens einem thermisch aktivierbaren latenten Härter für die Harzkomponente sowie gegebenenfalls Beschleuniger, Füllstoffe, Thixotropierhilfsmittel und weiteren üblichen Zusätzen herstellen, wobei die Harzkomponente durch die Umsetzung von einem bei Raumtemperatur festen Epoxidharz und einem bei Raumtemperatur flüssigen Epoxidharz mit einem oder mehreren

linearen oder verzweigten Polyoxypropylen mit Amino-Endgruppen erhältlich sind. Dabei sollen die Epoxidharze in einer solchen Menge, bezogen auf das Amino-terminierte Polyoxypropylen, eingesetzt werden, daß ein Überschuß an Epoxidgruppen bezogen auf die Aminogruppen gewährleistet ist. Diese Klebstoffzusammensetzungen weisen bereits einen hohen Schälwiderstand im Winkelschälversuch auf, der auch bei tiefen Temperaturen erhalten bleibt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, reaktive Klebstoffe der eingangs genannten Art dahingehend weiter zu verbessern, daß sie eine ausreichende Flexibilität aufweisen, eine erhöhte Schälfestigkeit nicht nur bei Raumtemperatur sondern insbesondere auch bei tiefen Temperaturen unter 0°C aufweisen. Insbesondere soll die Schälfestigkeit bei tiefen Temperaturen und schlagartiger Belastung einen möglichst hohen Wert aufweisen, damit strukturell geklebte Bauteile auch im Falle eines Unfalls (Crash-Verhalten) den modernen Sicherheitsanforderungen im Fahrzeugbau entsprechen. Dabei sollen diese Verbesserungen ohne Beeinträchtigung der Schälfestigkeit bei hohen Temperaturen sowie der Zugscherfestigkeit erzielt werden. Die reaktiven Klebstoffe müssen darüber hinaus unmittelbar nach der Applikation und vor dem endgültigen Aushärten eine ausreichende Auswaschbeständigkeit haben. Dazu müssen die Klebstoff-Zusammensetzungen als Schmelzklebstoff, als hochviskoser, warm zu verarbeitender Klebstoff formulierbar sein. Eine andere Möglichkeit ist die Formulierung als Klebstoff, der durch eine thermische Vorreaktion im sogenannten „Rohbau-Ofen“ oder durch Induktionsheizung der Fügeteile geliert werden kann.

Die erfindungsgemäße Lösung der Aufgabe ist den Ansprüchen zu entnehmen. Sie besteht im wesentlichen in der Bereitstellung von Zusammensetzungen, die

- A) ein Copolymeres mit mindestens einer Glasübergangstemperatur von -30°C oder niedriger und gegenüber Epoxiden reaktiven Gruppen sowie
- B) ein Reaktionsprodukt aus einem Di- oder Polyamin mit einem Carbonsäureanhydrid und einem Polyphenol oder Aminophenol sowie
- C) mindestens ein Epoxidharz enthalten.

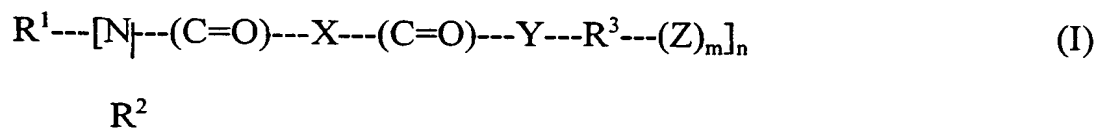
Dabei können die Komponenten A), B) und C) jeweils auch Gemische von Verbindungen der angegebenen Art sein. Vorzugsweise werden die Komponenten A) und B) in separaten Reaktionen mit einem großen stöchiometrischen Überschuß an Epoxidharzen umgesetzt und anschließend ggf. mit weiteren Epoxidharzen, thermisch aktivierbaren Härtern und/oder weiteren Zusätzen gemischt.

Beispiele für die Copolymeren der Aufbaukomponente A) sind 1,3-Dienpolymere mit Carboxylgruppen und weiteren polaren ethylenisch ungesättigten Comonomeren. Als Dien kann dabei Butadien, Isopren oder Chloropren eingesetzt werden, bevorzugt ist Butadien. Beispiele für polare, ethylenisch ungesättigte Comonomere sind Acrylsäure, Methacrylsäure, niedere Alkylester der Acryl- oder Methacrylsäure, beispielsweise deren Methyl- oder Ethylester, Amide der Acryl- oder Methacrylsäure, Fumarsäure, Itakonsäure, Maleinsäure oder deren niedere Alkylester oder Halbester, oder Maleinsäure- oder Itakonsäureanhydrid, Vinylester wie beispielsweise Vinylacetat oder insbesondere Acrylnitril oder Methacrylnitril. Ganz besonders bevorzugte Copolymere A) sind Carboxyl-terminierte Butadienacrylnitrilcopolymere (CTBN), die in flüssiger Form unter dem Handelsnamen Hycar von der Firma B. F. Goodrich angeboten werden. Diese haben Molekulargewichte zwischen 2000 und 5000 und Acrylnitrilgehalte zwischen 10 % und 30 %. Konkrete Beispiele sind Hycar CTBN 1300 X 8, 1300 X 13 oder 1300 X 15.

Weiterhin können als Aufbaukomponente A) auch die aus der US-A-5 290 857 bzw. aus der US-A-5 686 509 bekannten Kern/Schale-Polymeren eingesetzt werden. Dabei sollen die Kernmonomeren eine Glasübergangstemperatur von kleiner oder gleich $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ haben, diese Monomeren können ausgewählt werden aus der Gruppe der vorgenannten Dienmonomeren oder geeigneten Acrylat- oder Methacrylatmonomeren, ggf. kann das Kernpolymer in geringer Menge vernetzende Comonomereinheiten enthalten. Die Schale ist dabei aus Copolymeren aufgebaut, die eine Glasübergangstemperatur von mindestens $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ hat. Die Schale ist vorzugsweise aus niederen Alkylacrylat oder Methacrylat-Monomereinheiten (Methyl- bzw. Ethylester) sowie polaren Monomeren wie (Meth)acrylnitril, (Meth)acrylamid, Styrol oder radikalisch polymerisierbaren ungesättigten Carbonsäuren oder Carbonsäureanhydriden.

Besonders bevorzugt für die Aufbaukomponente A) sind jedoch die Addukte aus Epoxidharzen und den vorgenannten flüssigen CTBN-Kautschuken.

Die Komponente B) kann durch die nachfolgende Formel I dargestellt werden,



Dabei bedeuten

$m = 1$ oder 2 ,

$n = 2$ oder 3 ,

R^1 ein aminoterminierter Rest eines Polyalkylenglykols nach dem Entfernen der funktionellen Gruppen,

$R^2 = H$, C_1 - bis C_6 -Alkyl, -Aryl oder $-(C=O)-$, wobei für $R^2 = -(C=O)-$ die beiden Carbonylgruppen, der Stickstoff und X einen fünfgliedrigen cyclischen Imidring bilden,

X = C_2 - bis C_6 -Alkyl oder Rest eines aromatischen Carbonsäureanhydrids oder -dianhydrids nach dem Entfernen der cyclischen Anhydridgruppe(n),

Y = $-O-$, $-S-$ oder $-NR^4-$, wobei $R^4 = H$ oder C_1 - bis C_4 -Alkyl oder Phenyl,

$R^3 =$ ein carbocyclisch-aromatischer oder araliphatischer $m + 1$ wertiger Rest mit direkt an den aromatischen Ring gebundenen Gruppen Z und Z = O, H oder $-NHR^4$.

Dabei ist die Komponente B) ein Reaktionsprodukt aus einem Di- oder Polyamin und einem Carbonsäureanhydrid, wobei das stöchiometrische Verhältnis so gewählt wird, daß das Carbonsäureanhydrid in vorzugsweise doppeltem Überschuß gegenüber den Aminogruppen ist, anschließend werden die verbleibenden Carbonsäureanhydridgruppen oder Carbonsäuregruppen mit einem Polyphenol oder Aminophenol in stöchiometrischem Überschuß so umgesetzt, daß das Kondensationsprodukt phenolische oder Amino-Endgruppen trägt. Dieses Kondensationsprodukt wird in der Regel direkt in die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen eingemischt, es kann jedoch auch mit einem großen stöchiometrischen Überschuß an Epoxidharzen so umgesetzt werden, daß ein Kondensationsprodukt mit terminalen Epoxidgruppen entsteht.

Für die Kondensation können im Prinzip eine Vielzahl von Di- oder Polyaminen verwendet werden, bevorzugt werden jedoch aminoterminierte Polyal-

kylenglycole, insbesondere di- oder trifunktionelle aminoterminierte Polypropylenglykole, Polyethylenglykole oder Copolymere von Propylenglykol und Ethylenglykol. Diese sind auch unter dem Namen „Jeffamin“ (Handelsname der Firma Huntsman) bekannt. Weiterhin besonders geeignet sind die aminoterminierten Polyoxytetramethylenglykole, auch Poly-THF genannt. Außerdem sind aminoterminierte Polybutadiene als Aufbaukomponenten geeignet. Die aminoterminierten Polyalkylenglycole haben Molekulargewichte zwischen 400 und 5000.

Beispiele für geeignete Carbonsäureanhydride sind Maleinsäure-, Bernsteinsäure-, Glutarsäure-, Adipinsäure-, Pimelinsäure-, Korksäure-, Azelainsäure- oder Sebacinsäureanhydrid oder insbesondere Anhydride oder Dianhydride von aromatischen Carbonsäuren oder deren Hydrierungsprodukte wie Phthalsäure-, Benzoltricarbonsäureanhydrid, Tetrahydrophthalsäure-, Mellophansäure-, Pyromelitsäure-, 1,8:4,5- bzw. 2,3:6,7-Naphthalintetracarbonsäure-, Perylen-dianhydrid, Biphenyltetracarbonsäure-, Diphenylethertetracarbonsäure-, Diphenylmethantetracarbonsäure-, 2,2-Diphenylpropanetetracarbonsäure- oder Benzophenontetracarbonsäuredianhydrid sowie deren Mischungen.

Neben den vorgenannten Carbonsäureanhydriden können auch maleinisierte Öle und Fette als Anhydridkomponenten für die Herstellung des Kondensationsproduktes B) verwendet werden. Maleinisierte Öle und Fette sowie niedermolekulare Polyene werden bekanntermaßen durch En-Reaktion oder durch frei radikalische Reaktion von Maleinsäureanhydrid mit ungesättigten Verbindungen hergestellt.

Die für das Kondensationsprodukt B) einzusetzenden Polyphenole oder Aminophenole sind entweder aromatische Di- oder Trihydroxyverbindungen, die sich von einem ein- oder mehrkernigen carbocyclisch-aromatischen Rest ableiten oder es sind die entsprechenden Amino-hydroxyverbindungen. Dabei können die aromatischen Ringe entweder kondensiert oder über Brückenglieder oder über eine kovalente Bindung miteinander verknüpft sein.

Beispiele für die erstgenannten Verbindungen sind Hydrochinon, Resorcin, Brenzkatechin, Isomere des Dihydroxynaphthalins (Isomeren-rein oder Mischung mehrerer Isomere) Isomere des Dihydroxyanthracens sowie die entsprechenden Amino-hydroxy-verbindungen. Die Polyphenole oder Aminophenole, die sich von carbocyclisch-aromatischen Verbindungen herleiten, deren aromatische Kerne über Brückenglieder verknüpft sind lassen sich durch die allgemeine Formel II darstellen:



worin Z die oben definierte Bedeutung hat,

AR steht für einen einkernigen aromatischen Rest, der ggf. durch Alkyl oder Alkenylreste weiter substituiert sein kann.

B steht für das Brückenglied, dieses kann ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus einer covalenten Bindung, $-\text{CR}^5\text{R}^6-$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{SO}_2-$, $-\text{CO}-$, $-\text{COO}-$, $-\text{CONR}^7-$ und SiR^8R^9- . Dabei bedeuten R^5 , R^6 und R^7 unabhängig voneinander Wasserstoff, $-\text{CF}_3$ oder C_1 - C_6 Alkyl oder R^5 und R^6 bilden zusammen mit dem gemeinsamen C-Atom einen cycloaliphatischen Rest mit 5 bis 7 Ring C-Atomen, R^8 und R^9 bedeuten C_1 - C_6 -Alkyl. Dabei können die beiden Gruppierungen B und Z in der Formel II unabhängig voneinander in ortho-, meta- oder para-Stellung angeordnet sein. Besonders bevorzugte

Verbindungen der Formel II sind 4,4'-Dihydroxy-diphenyl oder die Bisphenole A und/oder F.

Als Epoxidharze für die Komponente C) bzw. für die Epoxid-Adduktbildung bzw. zur Abmischung der Komponenten A) und B) eignen sich eine Vielzahl von Polyepoxiden, die mindestens 2 1,2-Epoxigruppen pro Molekül haben. Das Epoxid-Äquivalent dieser Polyepoxide kann zwischen 150 und 4000 variieren. Die Polyepoxide können grundsätzlich gesättigte, ungesättigte, cyclische oder acyclische, aliphatische, alicyclische, aromatische oder heterocyclische Polyepoxidverbindungen sein. Beispiele für geeignete Polyepoxide schließen die Polyglycidylether ein, die durch Reaktion von Epichlorhydrin oder Epibromhydrin mit einem Polyphenol in Gegenwart von Alkali hergestellt werden. Hierfür geeignete Polyphenole sind beispielsweise Resorcin, Brenzkatechin, Hydrochinon, Bisphenol A (Bis-(4-Hydroxy-phenyl)-2,2-propan)), Bisphenol F (Bis(4-hydroxyphenyl)methan), Bis(4-hydroxyphenyl)-1,1-isobutan, 4,4'-Dihydroxybenzophenon, Bis(4-hydroxyphenyl)-1,1-ethan, 1,5-Hydroxynaphthalin.

Weitere prinzipiell geeignete Polyepoxide sind die Polyglycidylether von Polyalkoholen oder Diaminen. Diese Polyglycidylether leiten sich von Polyalkoholen wie Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, 1,2-Propylenglykol, 1,4-Butylenglykol, Triethylenglykol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol oder Trimethylolpropan ab.

Weitere Polyepoxide sind Polyglycidylester von Polycarbonsäuren, beispielsweise Umsetzungen von Glycidol oder Epichlorhydrin mit aliphatischen oder aromatischen Polycarbonsäuren wie Oxalsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Terephthalsäure oder Dimerfettsäure.

Weitere Epoxide leiten sich von den Epoxidierungsprodukten olefinisch ungesättigter cycloaliphatischer Verbindungen oder von nativen Ölen und Fetten ab.

Ganz besonders bevorzugt werden die Epoxidharze, die sich durch Reaktion von Bisphenol A oder Bisphenol F und Epichlorhydrin ableiten. Dabei werden in der Regel Mischungen aus flüssigen und festen Epoxidharzen eingesetzt, wobei die flüssigen Epoxidharze vorzugsweise auf der Basis des Bisphenols A sind und ein hinreichend niedriges Molekulargewicht aufweisen. Insbesondere für die Adduktbildung der Komponenten A) und B) werden bei Raumtemperatur flüssige Epoxidharze eingesetzt, die in der Regel ein Epoxid-Äquivalentgewicht von 150 bis etwa 220 haben, besonders bevorzugt ist ein Epoxi-Äquivalentgewichtsbereich von 182 bis 192.

Die Härte des reaktiven Klebstoffes im erkalteten Zustand, d. h. insbesondere nach dem Auftragen auf das zu fügende Substrat, aber vor der Aushärtung, hängt vom Kondensationsgrad und damit Molekulargewicht insbesondere der Komponente B) ab sowie vom Verhältnis von festem Epoxidharz zu flüssigem Epoxidharz. Je höher der Kondensationsgrad (und damit das Molekulargewicht) des Kondensationsproduktes B) ist und je größer der Anteil an festem Epoxidharz in der Zusammensetzung ist, um so härter ist der erkaltete, semikristalline Klebstoff.

Als thermisch aktivierbare oder latente Härter für das Epoxidharz-Bindemittelsystem aus den Komponenten A), B) und C) können Guanidine, substituierte Guanidine, substituierte Harnstoffe, Melaminharze, Guanamin-Derivate, cyclische tertiäre Amine, aromatische Amine und/oder deren Mischungen

eingesetzt werden. Dabei können die Härter sowohl stöchiometrisch mit in die Härtungsreaktion einbezogen sein, sie können jedoch auch katalytisch wirksam sein. Beispiele für substituierte Guanidine sind Methylguanidin, Dimethylguanidin, Trimethylguanidin, Tetramethylguanidin, Methylisobiguanidin, Dimethylisobiguanidin, Tetramethylisobiguanidin, Hexamethylisobiguanidin, Hepamethylisobiguanidin und ganz besonders Cyanuguanidin (Dicyandiamid). Als Vertreter für geeignete Guanamin-Derivate sein alkylierte Benzoguanamin-Harze, Benzoguanamin-Harze oder Methoximethylethoxymethylbenzoguanamin genannt. Für die einkomponenten, hitzehärtenden Schmelzklebstoffe ist selbstverständlich das Auswahlkriterium die niedrige Löslichkeit dieser Stoffe bei Raumtemperatur in dem Harzsystem, so daß hier feste, feinvermahlene Härter den Vorzug haben, insbesondere ist Dicyandiamid geeignet. Damit ist eine gute Lagerstabilität der Zusammensetzung gewährleistet.

Zusätzlich oder anstelle von den vorgenannten Härtern können katalytisch wirksame substituierte Harnstoffe eingesetzt werden. Dies sind insbesondere der p-Chlorphenyl-N,N-dimethylharnstoff (Monuron), 3-Phenyl-1,1-dimethylharnstoff (Fenuron) oder 3,4-Dichlorphenyl-N,N-dimethylharnstoff (Diuron). Prinzipiell können auch katalytisch wirksame tertiäre Acryl- oder Alkyl-Amine, wie beispielsweise das Benzyldimethylamin, Tris(dimethylamino)phenol, Piperidin oder Piperidinderivate eingesetzt werden, diese haben jedoch vielfach eine zu hohe Löslichkeit in dem Klebstoffsystem, so daß hier keine brauchbare Lagerstabilität des einkomponentigen Systems erreicht wird. Weiterhin können diverse, vorzugsweise feste Imidazolderivate als katalytisch wirksame Beschleuniger eingesetzt werden. Stellvertretend genannt seien 2-Ethyl-2-methylimidazol, N-Butylimidazol, Benzimidazol sowie N-C₁ bis C₁₂-Alkylimidazole oder N-Arylimidazole.

In der Regel enthalten die erfindungsgemäßen Klebstoffe weiterhin an sich bekannte Füllstoffe wie zum Beispiel die diversen gemahlenen oder gefällten Kreiden, Ruß, Calcium-Magnesiumcarbonate, Schwerspat sowie insbesondere silicatische Füllstoffe vom Typ des Aluminium-Magnesium-Calcium-Silicats, z. B. Wollastonit, Chlorit.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Klebstoffzusammensetzungen gängige weitere Hilfs- und Zusatzmittel wie z. B. Weichmacher, Reaktivverdünner, Rheologie-Hilfsmittel, Netzmittel, Alterungsschutzmittel, Stabilisatoren und/oder Farbpigmente enthalten.

Die erfindungsgemäßen Klebstoffe lassen sich einerseits als einkomponentige Klebstoffe formulieren, wobei diese sowohl als hochviskose warm applizierbare Klebstoffe formuliert werden können als auch als thermisch härtbare Schmelzklebstoffe. Weiterhin können diese Klebstoffe als einkomponentige vorgeliebte Klebstoffe formuliert werden, im letztgenannten Fall enthalten die Zusammensetzungen entweder feinteilige thermoplastische Pulver wie z. B. Polymethacrylate, Polyvinylbutyral oder andere thermoplastische (Co)polymere oder das Härtungssystem ist so abgestimmt, daß ein zweistufiger Härtungsprozeß stattfindet, wobei der Gelierungsschritt nur eine teilweise Aushärtung des Klebstoffes bewirkt und die Endaushärtung im Fahrzeugbau z. B. in einem der Lackieröfen, vorzugsweise der KTL-Ofen, stattfindet.

Die erfindungsgemäßen Klebstoffzusammensetzungen können auch als zweikomponentige Epoxy-Klebstoffe formuliert werden, bei denen die beiden Reaktionskomponenten erst kurz vor der Applikation miteinander vermischt

werden, wobei die Aushärtung dann bei Raumtemperatur oder mäßig erhöhter Temperatur stattfindet. Als zweite Reaktionskomponente können hierbei die für zweikomponentige Epoxy-Klebstoffe an sich bekannten Reaktionskomponenten eingesetzt werden können, beispielsweise Di- oder Polyamine, aminotermionierte Polyalkylenglykole (z. B. Jeffamine, Amino-Poly-THF) oder Polyaminoamide. Weitere Reaktivpartner können mercaptofunktionelle Prepolymere sein wie z. B. die flüssigen Thiokol-Polymere. Grundsätzlich können die erfindungsgemäßen Epoxyzusammensetzungen auch mit Carbonsäureanhydriden als zweiter Reaktionskomponente in zweikomponentigen Klebstoffformulierungen ausgehärtet werden.

Neben den eingangs erwähnten Anwendungen können die erfindungsgemäßen Klebstoffzusammensetzungen auch als Vergußmassen in der Elektro- oder Elektronikindustrie, als Die-Attach-Klebstoff in der Elektronik zum Verkleben von Bauteilen auf Leiterplatten eingesetzt werden. Weitere Einsatzmöglichkeiten der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sind Matrix-Materialien für Verbundwerkstoffe wie z. B. faserverstärkte Verbundwerkstoffe.

Ein ganz besonders bevorzugtes Anwendungsfeld der erfindungsgemäßen Klebstoffe sind jedoch strukturelle Verklebungen im Fahrzeugbau.

Je nach Anforderungsprofil an den Klebstoff in bezug auf seine Verarbeitungseigenschaften, die Flexibilität, Schlagschälfestigkeit oder Zugfestigkeit können die Mengenverhältnisse der Einzelkomponenten in verhältnismäßig weiten Grenzen variieren. Typische Bereiche für die wesentlichen Komponenten sind:

- Komponente A): 5-25 Gew.-%, vorzugsweise 10-20 Gew.-%
- Komponente B): 5-30 Gew.-%, vorzugsweise 5-20 Gew.-%
- Komponente C): 10-45 Gew.-%, vorzugsweise 15-30 Gew.-%, wobei sich diese Komponente aus einem oder mehreren flüssigen und/oder festen Epoxidharzen zusammensetzt, wobei sie gegebenenfalls auch niedermolekulare Epoxide als Reaktivverdünner enthalten kann,
- Füllstoffe: 10-40 Gew.-%,
- Härterkomponente (für thermisch härtbare Einkomponentensysteme): 1-10 Gew.-%, vorzugsweise 3-8 Gew.-%,
- Beschleuniger: 0,01 bis 3 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 0,8 Gew.-%,
- Rheologie-Hilfsmittel (Thixotropiermittel): 0,5-5 Gew.-%.

Wie bereits eingangs erwähnt, steigen die Anforderungen an moderne Strukturklebstoffe im Fahrzeugbau ständig weiter an, da immer mehr Bauelemente auch tragender Natur durch Klebverfahren gefügt werden. Wie bereits in dem Aufsatz von G. Kötting und S. Singh, „Anforderungen an Klebstoffe für Strukturverbindungen im Karosseriebau“, Adhesion 1988, Heft 9, Seite 19 bis 26 ausgeführt, müssen die Klebstoffe zum einen praxisrelevante Aspekte der Fertigung erfüllen, hierzu gehören automatisierbare Verarbeitung in kurzen Taktzeiten, Haftung auf geölten Blechen, Haftung auf verschiedenen Blechsorten sowie Kompatibilität mit den Prozeßbedingungen der Lackierstraße (Beständigkeit gegen Wasch- und Phosphatierbäder, härtbar während des Einbrennens der KTL-Grundierung, Beständigkeit gegenüber den nachfolgenden Lackier- und Trocknungsoperationen). Darüber hinaus müssen moderne Strukturklebstoffe auch im ausgehärteten Zustand steigende Festigkeits- und Verformungseigenschaften erfüllen. Hierzu gehören die hohe Korrosions- oder Biegesteifigkeit der strukturellen Bauteile sowie die Verformbarkeit bei mechanischer Belastung der Verklebung. Eine

möglichst hohe Verformbarkeit der Bauteile gewährleistet einen erheblichen Sicherheitsvorteil bei stoßartiger Belastung (Crash-Verhalten) bei einem Unfall. Dieses Verhalten läßt sich am besten durch die Ermittlung der Schlagarbeit für ausgehärtete Verklebungen ermitteln, hierbei sind sowohl bei hohen Temperaturen bis +90 °C als auch insbesondere bei tiefen Temperaturen bis zu -40 °C ausreichend hohe Werte für die Schlagarbeit bzw. Schlagschälarbeit wünschenswert bzw. erforderlich. Dabei soll zusätzlich eine möglichst hohe Zugscherfestigkeit erzielt werden. Beide Festigkeiten müssen auf einer Vielzahl von Substraten, hauptsächlich geölten Blechen, wie z. B. Karosseriestahlblech, nach den verschiedensten Methoden verzinktes Stahlblech, Blechen aus diversen Aluminiumlegierungen oder auch Magnesiumlegierungen sowie mit organischen Beschichtungen vom Typ „Bonazinc“ oder „Granocoat“ im Coil-Coating-Verfahren-beschichteten Stahlbleche erzielt werden. Wie in den nachfolgenden Beispielen gezeigt werden wird, erfüllen die erfindungsgemäßen Klebstoffzusammensetzungen diese Anforderungen überraschender Weise in einem sehr hohen Ausmaß.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern. Bei den Zusammensetzungen sind dabei alle Mengenangaben Gewichtsteile wenn nicht anders angegeben.

Allgemeine Herstellung für die Komponente A)

Unter Stickstoffatmosphäre und Rühren wurden bei 140 °C ein Carboxy-terminiertes Poly(butadien-co-acrylnitril) (Hycar CTBN 1300 X 13) mit einem etwa 10 molaren Überschuß eines flüssigen DGEBA-Epoxidharzes 3 Stunden lang umgesetzt bis zur Konstanz der Reaktion.

Allgemeine Herstellung für das Kondensationsprodukt B)

1 Mol des Carbonsäureanhydrids bzw. Dicarbonsäureanhydrids wurden in einem rühr- und heizbaren Reaktionskessel unter Stickstoffatmosphäre bei 120 °C bis 160 °C mit 0,4 bis 0,7 Mol eines aminotermierten Polyalkylenglykols 3 bis 4 Stunden lang zur Reaktion gebracht, wobei das Polyamin vorgelegt wurde und zunächst auf 130°C aufgeheizt wurde. Das so gebildete Addukt wurde mit etwa 1,1 bis 1,5 Mol eines Polyphenols umgesetzt bis zur Reaktionskonstanz. Der Fortschritt der Reaktion wurde mittels Gel-permeationschromatographie (GPC) verfolgt. Dieses phenolterminierte Polymer wurde dann mit einem Epoxidharz, vorzugsweise einem Diglycidylether des Bisphenols A (DGBEA) gemischt.

Allgemeine Herstellung des Klebstoffs

In einem Knetter wurden bei Raumtemperatur oder ggf. bei 80 °C die Komponenten A), B) sowie ein flüssiges Epoxidharz und ein festes Epoxidharz unter Zugabe der Füllstoffe, Härter, Beschleuniger und Rheologiehilfsmittel bis zur Homogenität gemischt und anschließend ggf. in noch warmem Zustand in die Lagerbehälter abgefüllt.

Beispiele 1 bis 6

Gemäß der allgemeinen Herstellung für das Kondensationsprodukt B) wurden aus Jeffamine-D-2000 (Polyoxylpropylendiamin, Molekulargewicht 2000) Pyromellitsäuredianhydrid und Resorcin die in Tabelle 1 aufgeführten Kondensationsprodukte B) hergestellt.

Tabelle 1

Beispiel	1	2	3	4	5	6
D-2000	219,0	229,5	222,0	235,5	237,6	200,0
PMSA	48,0	42,0	48,0	41,4	36,9	31,3
Resorcin	33,0	28,5	30,0	31,2	25,5	18,7

D-2000 = Jeffamine D-2000

PMSA = Pyromellitsäuredianhydrid

Die Komponente A) wurde nach dem oben angegebenen Verfahren aus Hycar CTBN 1300 X13 und einem flüssigen DGEBA-Harz hergestellt. Es resultierte eine Zusammensetzung mit 40 % Butylkautschuk und einem Epoxyäquivalentgewicht von 900, Viskosität bei 80°C 200 Pa.s.

Beispiele 7 bis 12

Aus den Komponenten B) gemäß Beispiel 1 bis 6, der Komponente A) sowie einem flüssigen DGEBA-Harz (Epoxyäquivalentgewicht 189), Füllstoffen, Dicyandiamid als Härter sowie Beschleunigern und hydrophober Kieselsäure als Thixotropiermittel wurden erfindungsgemäße Klebstoffzusammen-

setzungen hergestellt. Die Zusammensetzungen sind in der Tabelle 2 zusammengefaßt.

Tabelle 2 Erfindungsgemäße Klebstoffe

Beispiel	7	8	9	10	11	12
Komponente B) aus Beispiel 1	13,5					
Komponente B) aus Beispiel 2		13,5				
Komponente B) aus Beispiel 3			13,5			
Komponente B) aus Beispiel 4				13,5		
Komponente B) aus Beispiel 5					13,5	
Komponente B) aus Beispiel 6						13,5
Komponente A)	17,0	17,0	17,0	17,0	17,0	17,0
DGEBA-Harz flüssig	28,0	28,0	28,0	28,0	28,0	28,0
Wollastonit	33,7	33,7	33,7	33,7	33,7	33,7
Dicyandiamid	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5
Fenuron	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Kieselsäure, hydrophob	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0

Wollastonit Füllstoff

Kieselsäure: Cabosil TS 720

In der Tabelle 3 sind die klebetechnischen Eigenschaften der erfindungsgemäßen Beispiele und die klebetechnischen Eigenschaften von Klebstoffen gemäß Stand der Technik gegenübergestellt. Bei dem Klebstoff des Vergleichsversuchs 1 handelte es sich um Terokal 5051 der Firma Henkel Teroson, dieser Klebstoff wurde auf der Basis der Lehre der EP-A-0 354 498 hergestellt. Bei dem Klebstoff des Vergleichsversuches 2 handelt es sich um Betamate 1044/3 der Firma Gurit Essex. Es wird angenommen, daß dieser Klebstoff auf der Basis der Lehre der EP-A-0 308 664 hergestellt wurde.

Tabelle 3 Klebetechnische Eigenschaften

Beispiel	7	8	9	10	11	12	Ver- gleich 1	Ver- gleich 2
Impact -40°C [J]	8,7	11,7	9,4	13,1	6,7	0,7	0,5	3,3
Impact -20°C [J]	12,7	14,7	13,4	16,2	10,5	1,9	0,4	2,6
Impact 0°C [J]	13,2	13,6	15,0	16,8	12,1	3,9	0,9	4,4

Impact RT [J]	15,5	14,7	16,1	16,0	12,9	5,0	2,1	5,2
ZSF -40°C [Mpa]	34,1 scf	31,1 scf	25,2 scf	30,9 cf	28,4 cf	37,8; 80%cf	19,8 cf	20,2 cf
ZSF RT [Mpa]	25,7 cf	22,7 cf	21,6 cf	22,5 cf	18,7 cf	16,4; 80%cf	21,8 cf	21,6 cf
ZSF +90°C [Mpa]	14,8 c	11,9 cf	11,4 cf	12,0 cf	11,0 cf	12,4 cf	10,9 cf	11,1 cf
500 h SST	20,3 c	17,0 cf	17,0 cf	18,9 cf	17,0 cf	n.a.	19,3 cf	18,8 cf
1000 h SST	19,1 c	17,9 cf	14,5 cf	18,2 cf	16,6 cf	n.a.	17,5 cf	16,7 cf

Impact: Schlagschältest nach ISO 11343 bei 2 m/sec

RT: Raumtemperatur

ZSF: Zugscherfestigkeit nach DIN 53283

SST: Salzsprühtest nach DIN 50021

Cf: kohäsives Bruchbild 100%, wenn nicht anders angegeben

Scf: kohäsives Bruchbild mit teilweisem Filmrückstand auf einem Substrat

Wie aus diesen Versuchsergebnissen ersichtlich ist, ist die Schlagschälarbeit gemäß ISO 11343 bei den erfindungsgemäßen Klebstoffen um ein Mehrfaches höher als bei den Klebstoffen gemäß Stand der Technik. Insbesondere bei sehr tiefen Temperaturen ist die Schlagschälarbeit der erfindungsgemäßen Klebstoffe deutlich besser als bei denen des Standes der Technik, ohne daß die Zugscherfestigkeit oder das Alterungsverhalten im Salzsprühtest darunter leidet.

Patentansprüche

1. Zusammensetzung, herstellbar durch Umsetzung eines Carbonsäureanhydrids oder Carbonsäuredianhydrids mit einem Di- oder Polyamin und einem Polyphenol oder Aminophenol.
2. Zusammensetzungen enthaltend
 - A) ein Copolymeres mit mindestens einer Glasübergangstemperatur von -30°C oder niedriger und gegenüber Epoxiden reaktiven Gruppen
 - B) ein Reaktionsprodukt herstellbar durch Umsetzung eines Carbonsäureanhydrids oder -dianhydrids mit einem Di- oder Polyamin und einem Polyphenol oder Aminophenol
 - C) mindestens ein Epoxidharz.
3. Zusammensetzungen nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente A) ein Copolymeres auf Butadienbasis ist.
4. Zusammensetzungen nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente A) ein carboxylgruppenhaltiges Copolymeres auf der Basis von Butadien-Acrylnitril, Butadien-(Meth)acrylsäureestern, ein Butadien-Acrylnitril-Styrol-Copolymeres oder ein Butadien-(meth)acrylat-Styrol-Copolymeres ist.
5. Zusammensetzung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente A) ein Kern-Schale-Polymer ist, dessen Kernpolymer ein Dien-Polymer oder ein (Meth)-acrylat-Polymer mit einer Glasübergangstemperatur von -30°C oder niedriger und das gegebenenfalls mit

0,01 bis 5 Gew.% eines di-olefinischen Comonomers vernetzt sein kann und dessen Schalenpolymer eine Glasübergangstemperatur von 60°C oder höher hat und das aus Monomeren aus der Gruppe Alkyl(meth)acrylat, (Meth)acrylnitril, (Methyl)-Styrol und olefinisch ungesättigten Carbonsäuren oder Carbonsäureanhydriden oder deren Mischungen aufgebaut ist.

6. Zusammensetzungen nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente A) ein Addukt aus einem Epoxidharz und einem Copolymer gemäß Anspruch 2 bis 5 eingesetzt wird.
7. Zusammensetzung nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente B) aus
 - a) einem Carbonsäureanhydrid ausgewählt aus Maleinsäure-, Bernsteinsäure-, Glutarsäure-, Adipinsäure-, Pimelinsäure-, Korksäure-, Azelainsäure- oder Sebacinsäureanhydrid oder Phthalsäure-, Benzoltricarbonsäureanhydrid, Mellophansäure-, Pyromellitsäure-, 1,8:4,5-bzw. 2,3:6,7-Naphthalin-tetracarbonsäure-, Perylendianhydrid, Biphenyltetracarbonsäure-, Diphenylethertetracarbonsäure-, Diphenylmethanetetracarbonsäure-, 2,2-Diphenylpropanetetracarbonsäure-, Benzophenontetracarbonsäure-dianhydrid oder deren Mischungen und
 - b) einem Polyamin ausgewählt aus Polyethylenglycol-, Polypropylenglycol-, Polyoxytetramethylen- oder Polybutadien-Di- oder Triamin und
 - c) einem Polyphenol oder Aminophenol durch Kondensationsreaktion hergestellt wurde.

8. Zusammensetzung nach Anspruch 2 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente B) nach Anspruch 7 in einem flüssigen Polyepoxid gelöst wurde.
9. Zusammensetzung nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente B) nach Anspruch 7 mit einem stöchiometrischen Überschuß eines Polyepoxids umgesetzt wurde.
10. Zusammensetzung nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich zu den Komponenten A), B) und C)
 - D) einen latenten Härter aus der Gruppe Dicyandiamid, Guanamine, Guanidine, Aminoguanidine, feste aromatische Diamine und/oder einen Härtungsbeschleuniger sowie
 - E) gegebenenfalls Weichmacher, Reaktionsverdünner, Rheologie-Hilfsmittel, Füllstoffe, Netzmittel und/oder Alterungsschutzmittel und/oder Stabilisatoren enthält.
11. Verfahren zum Härten der Komponenten A), B), C), D) und gegebenenfalls E) gemäß Anspruch 10 durch Erwärmen der Zusammensetzung auf Temperaturen zwischen 80°C und 210°C, vorzugsweise 120°C bis 180°C.
12. Verwendung der Zusammensetzungen gemäß Anspruch 10 als hochfester, schlagfester Strukturklebstoff im Fahrzeugbau, Flugzeugbau oder Schienenfahrzeugbau.
13. Verwendung der Zusammensetzungen gemäß Anspruch 10 zur Herstellung von Verbundwerkstoffen, als Vergußmassen in der Elektro- bzw.

Elektronikindustrie sowie als Die-Attach-Klebstoff bei der Herstellung von Leiterplatten in der Elektronikindustrie.

14. Verfahren zum Verkleben von metallischen und/oder Verbundwerkstoffen gekennzeichnet durch die folgenden wesentlichen Verfahrensschritte

- Aufbringen der Klebstoffzusammensetzung gemäß Anspruch 10 auf mindestens eine der zu fügenden Substratoberflächen gegebenenfalls nach vorheriger Reinigung und/oder Oberflächenbehandlung
- Fügen der Bauteile
- gegebenenfalls Vorgelieren der Klebstoffzusammensetzung
- Aushärten der Verklebung durch Erwärmen der Bauteile auf Temperaturen zwischen 80°C und 210°C, vorzugsweise zwischen 120°C und 180°C.

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : C08L 63/00, C08G 59/00, C09J 163/00		A3	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/20483
			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 13. April 2000 (13.04.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/07143 (22) Internationales Anmeldedatum: 25. September 1999 (25.09.99) (30) Prioritätsdaten: 198 45 607.7 6. Oktober 1998 (06.10.98) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL TEROSON GMBH [DE/DE]; Hans-Bunte-Strasse 4, D-69123 Heidelberg (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHENKEL, Hubert [DE/DE]; Robert-Schumann-Strasse 19/1, D-69207 Sandhausen (DE). (74) Anwalt: MATHES, Nikolaus; Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien, Patente (VTP), D-40191 Düsseldorf (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, CA, CN, CZ, HU, ID, IN, JP, KR, MX, PL, SK, TR, US, ZA, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> (88) Veröffentlichungsdatum des internationalen Recherchenberichts: 13. Juli 2000 (13.07.00)	
(54) Title: IMPACT-RESISTANT EPOXIDE RESIN COMPOSITIONS (54) Bezeichnung: SCHLAGFESTE EPOXIDHARZ-ZUSAMMENSETZUNGEN (57) Abstract <p>Condensation products comprised of carboxylic acid dianhydrides, diamines or polyamines, especially polyoxyalkylene amines and polyphenolene or aminophenolene are suited as structural constituents for epoxide resin compositions. In addition, these compositions contain conventional rubber-modified epoxide resins and liquid and/or solid polyepoxides and conventional hardeners and accelerators, and they optionally contain fillers and rheology auxiliary agents. The inventive compositions are suited as impact-resistant, impact-peel-resistant and peel-resistant adhesives used in vehicle manufacturing and in electronics. These adhesives exhibit very good impact-peel characteristics, especially at very low temperatures.</p> (57) Zusammenfassung <p>Kondensationsprodukte aus Carbonsäuredianhydriden, Di- oder Polyaminen, insbesondere Polyoxyalkylenaminen und Polyphenolen oder Aminophenolen eignen sich als Aufbaukomponente für Epoxidharz-Zusammensetzungen. Zusätzlich enthalten diese Zusammensetzungen übliche kautschukmodifizierte Epoxidharze sowie flüssige und/oder feste Polyepoxide sowie übliche Härter und Beschleuniger und ggf. Füllstoffe und Reologiehilfsmittel. Derartige Zusammensetzungen eignen sich als schlagfeste, schlagschälfeste und schälfeste Klebstoffe im Fahrzeugbau und in der Elektronik. Insbesondere bei sehr tiefen Temperaturen weisen diese Klebstoffe sehr gute Schlag-Schäl-Eigenschaften auf.</p>			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/EP 99/07143

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08L63/00 C08G59/00 C09J163/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08L C08G C09J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 379 468 A (CIBA-GEIGY AG) 25 July 1990 (1990-07-25) page 2, line 25 - line 29 page 6, line 27 -page 11, line 37 page 12, line 11 - line 13 page 12, line 26 - line 29 page 12, line 51-54 page 12, line 57 -page 13, line 4 claims 1,11; examples 1-4	1-14
X	EP 0 258 556 A (NATIONAL STARCH AND CHEMICAL CORPORATION) 9 March 1988 (1988-03-09) page 3, line 29 -page 4, line 41; claims 1-7; examples 1,,PART,B -/-	1

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "A" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 January 2000

Date of mailing of the international search report

31/03/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 6818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Lauteschlaeger, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 99/07143

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>EP 0 309 190 A (M&T CHEMICALS INC.) 29 March 1989 (1989-03-29) page 5, line 2,3; claims 1-3</p>	1
X	<p>US 5 686 509 A (NIPPON ZEON CO.) 11 November 1997 (1997-11-11) cited in the application column 1, line 36-42; claim 1 column 2, line 52-66; claim 6; examples 1-9</p>	2-14
A	<p>JP2129266 A 19900517 from PAJ XP002128787</p>	2-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inter. Application No.

PCT/EP 99/07143

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 379468 A	25-07-1990	CA 2008031 A DE 59008553 D ES 2069052 T JP 2232224 A US 5006611 A	20-07-1990 06-04-1995 01-05-1995 14-09-1990 09-04-1991
EP 258556 A	09-03-1988	US 4820779 A DE 3789693 D DE 3789693 T JP 63054434 A JP 6207016 A US 4996268 A	11-04-1989 01-06-1994 11-08-1994 08-03-1988 26-07-1994 26-02-1991
EP 309190 A	29-03-1989	JP 1129071 A	22-05-1989
US 5686509 A	11-11-1997	JP 6330013 A WO 9428082 A	29-11-1994 08-12-1994

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7 C08L63/00 C08G59/00 C09J163/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 7 C08L C08G C09J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 379 468 A (CIBA-GEIGY AG) 25. Juli 1990 (1990-07-25) Seite 2, Zeile 25 - Zeile 29 Seite 6, Zeile 27 -Seite 11, Zeile 37 Seite 12, Zeile 11 - Zeile 13 Seite 12, Zeile 26 - Zeile 29 Seite 12, Zeile 51-54 Seite 12, Zeile 57 -Seite 13, Zeile 4 Ansprüche 1,11; Beispiele 1-4	1-14
X	EP 0 258 556 A (NATIONAL STARCH AND CHEMICAL CORPORATION) 9. März 1988 (1988-03-09) Seite 3, Zeile 29 -Seite 4, Zeile 41; Ansprüche 1-7; Beispiele 1,,PART,B	1
	-/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindertätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindertätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"g" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

26. Januar 2000

Abendedatum des internationalen Recherchenberichts

31/03/2000

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Beauftragter

Lauteschlaeger, S

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 309 190 A (M&T CHEMICALS INC.) 29. März 1989 (1989-03-29) Seite 5, Zeile 2,3; Ansprüche 1-3	1
X	US 5 686 509 A (NIPPON ZEON CO.) 11. November 1997 (1997-11-11) in der Anmeldung erwähnt Spalte 1, Zeile 36-42; Anspruch 1 Spalte 2, Zeile 52-66; Anspruch 6; Beispiele 1-9	2-14
A	JP2129266 A 19900517 from PAJ. XP002128787	2-14

INTERNATIONALER RESEARCHBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/07143

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 379468	A	25-07-1990	CA	2008031 A	20-07-1990
			DE	59008553 D	06-04-1995
			ES	2069052 T	01-05-1995
			JP	2232224 A	14-09-1990
			US	5006611 A	09-04-1991
EP 258556	A	09-03-1988	US	4820779 A	11-04-1989
			DE	3789693 D	01-06-1994
			DE	3789693 T	11-08-1994
			JP	63054434 A	08-03-1988
			JP	6207016 A	26-07-1994
EP 309190	A	29-03-1989	JP	1129071 A	22-05-1989
US 5686509	A	11-11-1997	JP	6330013 A	29-11-1994
			WO	9428082 A	08-12-1994

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

REC'D 24 NOV 2000

WIFO

PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

TI



Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts H 3475 PCT HC	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsbericht (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP99/07143	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 25/09/1999	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) 06/10/1998
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C08G59/00		
Anmelder HENKEL TEROSON GMBH et al.		

- Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationale vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
- Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 8 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.
 - ☒ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

Diese Anlagen umfassen insgesamt 3 Blätter.

- Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderische Tätigkeit und der gewerbliche Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☒ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 28/04/2000	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 22.11.2000
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Lauteschlaeger, S Tel. Nr. +49 89 2399 8303 

I. Grundlage des Berichts

1. Dieser Bericht wurde erstellt auf der Grundlage (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten.*):

Beschreibung, Seiten:

1-22 ursprüngliche Fassung

Patentansprüche, Nr.:

1-14 eingegangen am 05/10/2000 mit Schreiben vom 29/09/2000

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen Behörde in der Sprache: , zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, dass das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, dass die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung, Seiten:
- ☐ Ansprüche, Nr.:
- ☐ Zeichnungen, Blatt:

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	2 - 14
	Nein: Ansprüche	1
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	
	Nein: Ansprüche	1 - 14
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1 - 14
	Nein: Ansprüche	

2. Unterlagen und Erklärungen
siehe Beiblatt

VIII. Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Zur Klarheit der Patentansprüche, der Beschreibung und der Zeichnungen oder zu der Frage, ob die Ansprüche in vollem Umfang durch die Beschreibung gestützt werden, ist folgendes zu bemerken:
siehe Beiblatt

VIII.

1. Gemäß den Beispielen 1, 2 und 3 aus D1 wirkt das Aminophenol als Kettenabbrecher; daher scheinen, wenn ein Carbonsäuredianhydrid als Edukt verwendet wird, vorrangig die Säurereste in der Polyamidkette mit dem Aminophenol zu reagieren, während die zweite Anhydridgruppe zur anschließenden Zyklisierung zum Polyimid erhalten bleibt, also unter den Bedingungen des zweiten Verfahrensschrittes inert ist.
Da anmeldungsgemäß ebenfalls nicht nur Phenol-(bzw. Amino-)terminierte Polyamide sondern auch Polyimide erhalten werden sollen (vgl. S.1, Z.3), wird die Formulierung "in stöchiometrischem Überschuß" in der vorletzten Zeile des Anspruchs 1 als stöchiometrischer Überschuß gegenüber den reaktiven Säuregruppen interpretiert. Andernfalls, wenn ein Überschuß des Aminophenols hinsichtlich aller im Polymer vorhandenen Säuregruppen gewählt und die Bedingungen so gestaltet, daß alle Carboxylgruppen mit dem Aminophenol reagieren würden, wären keine Säurereste zur Zyklisierung zum Polyimid übrig.
2. Die Formulierung "in vorzugsweise doppeltem" stellt kein einschränkendes Merkmal dar.

Es wird auf folgende Dokumente Bezug genommen:

D1 = EP 379 468

D2 = EP 258 556

D3 = EP 309 190

D4 = US 56 86 509.

D5 = JP 212 9266

(s. genaue Angabe der Textstellen im Recherchenbericht)

V.1. Neuheit des Anspruchs 1

Dem Gegenstand des Anspruchs 1 fehlt die Neuheit gegenüber der Lehre der Dokumente D1- D3, welche phenolterminierte PI's (bzw. Polyetherimide) beschreiben:

Gemäß Anspruch 1 wird ein Produkt beansprucht welches durch ein bestimmtes Herstellungsverfahren gekennzeichnet ist.

- 1.1. Das gemäß D1 verwendete Herstellungsverfahren zur Herstellung der thermoplastischen Poly(ether)imide bzw Polyamide B) mit phenolischen Endgruppen ist ebenfalls ein zweistufiger Prozeß: Vgl. D1, S. 11, Z. 8 - 35, sowie Beispiele 1-4. Gemäß den genannten Beispielen werden Di-oder Polyamine in

einem ersten Schritt mit einem Überschuß an Carbonsäure(di)anhydrid umgesetzt (stöchiometrischer Überschuß von Carbonsäureanhydrid zu Aminogruppen) und anschließend die verbleibenden reaktiven Säuregruppen mit einem Aminophenol in stöchiometrischem Verhältnis so umgesetzt, daß das Kondensationsprodukt Amino-Endgruppen trägt.

Interpretiert man die Formulierung "in stöchiometrischem Überschuß" (gemäß dem geltenden Anspruch 1, vorletzte Zeile) als "im Überschuß zu den mit Aminophenol reaktiven Säuregruppen" (vgl. Punkt VIII.1. oben), so ist auch dieses Merkmal gemäß den Beispielen aus D1 erfüllt und das anmeldungsgemäße Verfahren unterscheidet sich nicht von dem in D1 beschriebenen.

- 1.2. Außerdem ist, gemäß allgemeiner Rechtssprechung (z.B. des EPA's), ein solches Produkt nur dann neu wenn nachweislich andere chemische und/oder physikalische Eigenschaften des Produktes aus dem geänderten Herstellungsverfahren resultieren.

Dafür fehlt jedoch bislang der Nachweis.

- 1.3. Die Tatsache, daß durch einen Überschuß an Aminophenol niedrigere Molekulargewichte erzielbar sind, ist kein unterscheidendes Merkmal des Produktes:

- Das Molekulargewicht ist im geltenden Anspruch 1 nicht angegeben; die definierten Verfahrensmerkmale schließen auch höhermolekulare Produkte nicht aus (falls geringer Überschuß Anhydrid zu Aminogruppen in Schritt 1, geringer Überschuß an Aminophenol in Schritt 2). Ein Unterschied im Molekulargewicht zu D1 (z.B. Bsp. 3) wurde nicht gezeigt.

- Außerdem wird, vorausgesetzt Anspruch 1 wird gemäß Punkt VIII.1. interpretiert, gemäß D1 ebenfalls ein stöch. Überschuß an Aminophenol verwendet.

- 1.4. Weitere aus den Beispielen ersichtliche Verfahrensunterschiede (e.g. kein Lösungsmittel) stehen nicht im geltenden Anspruch 1 und es wurde nicht gezeigt, daß sie Auswirkungen auf die Produkteigenschaften haben.

V.2. Erfinderische Tätigkeit Anspruch 1

- 2.1. In den Beispielen 1 - 3 aus D1 wird gezeigt, daß Aminophenol als Kettenabbrecher wirkt und daß höhere Mengen an Aminophenol zu einer Reduzierung des Molekulargewichtes führen. Falls der Fachmann niedermolekulare Polymere herstellen wollte, die bekanntermaßen eine niedrigere Viskosität und bessere Löslichkeit besitzen, war es naheliegend, die Menge an Aminophenol zu erhöhen.

2.2. Bezüglich des Verhältnisses von Carbonsäureanhydrid zu Diamin ist dem Polymerfachmann nicht unbekannt, daß bei der Polykondensation zweier Komponenten, eine Erhöhung des Überschusses eines Eduktes zu einer Erniedrigung des Molekulargewichtes des Polykondensates führt.

V.3. Erfinderische Tätigkeit der Zusammensetzungen aus A) - C)

3.1. Aus D1 sind Zusammensetzungen enthaltend die Verbindungen B) (= thermoplastisches phenolterminiertes PI) und C) bekannt, die u.a. als Klebstoffe, zur Herstellung von Verbundstoffen und als Gießharze in der E-Technik verwendbar sind (s. im Recherchenbericht spezifizierte Textstellen). Sowohl die Prepegs als auch die Klebefilme können mittels Lösungsmittel oder im "hot melt" Verfahren (d.h. aus der Schmelze) hergestellt werden. Diese Verbindungen weisen eine ausgezeichnete mechanische Festigkeit, z.B. Schlagbiegezugfestigkeit auf (vgl. S. 2, Z. 28, S. 13, Z. 5-7).

Obwohl gemäß den Beispielen die Verarbeitung ausschließlich mit Hilfe eines Lösungsmittels erfolgt, liefert D1 dem Fachmann deutliche Hinweise wie phenolterminierte, thermoplastische Polyamide und -imide mit niedriger Schmelzviskosität hergestellt werden können und das dies bei der Applikation von Gemischen Vorteile bringt (vgl. D1, S. 12, Absatz 3, Beispiele 1 - 3). Wie von der Anmelderin selbst erwähnt, wirkt sich eine zu starke Reduzierung des Molekulargewichtes von B) negativ auf die mechanischen Eigenschaften des Klebers aus (z.B. Härte, vgl. Anmeldung S. 13, 2ter voller Absatz), weshalb wahrscheinlich gemäß D1 nicht allzu niedermolekulare Polymere B) eingesetzt wurden.

Es erscheint daher ohne Beweise nicht glaubhaft, daß gemäß der Lehre von D1 keine lösungsmittelfrei aus der Schmelze handhabbaren Kleber herstellbar sind.

3.2. Die anmeldungsgemäßen Zusammensetzungen (gemäß Anspruch 2) unterscheiden sich dadurch, daß sie die Copolymeren A) enthalten.

3.3. Da keine Vergleichsversuche vorliegen, die die Eigenschaften von C) + B) ohne Komponente A) demonstrieren, muß man davon ausgehen, daß die objektiv gegenüber D1 gelöste Aufgabe darin bestand, weitere (schlagzähe) Kleber herzustellen, die sich für die o.g. Anwendungen eignen.

3.4. (Flüssige) Carboxyl-terminierte Butadien-Acrylnitril-copolymere entsprechend der beanspruchten Komponente A) sind als Schlagzähigkeitsverbesserer von Epoxidharzen, auch von Epoxid-Strukturklebern bekannt (s. Annex = allgemeines

Fachwissen : Epoxy Resins, 1973, S.407, Paragraph 3, page 439, letzter Paragraph-Seite 440, Par. 1; Duroplaste, 1988, S.119, letzter Paragraph - S. 120, erster Paragraph, S. 553, Paragraph 1, Tabelle; Enc. Pol. Sci. Eng. 1987, S. 363, letzter Paragraph, S.366, Par. 2 und Par. 5). Diese Schlagzähigkeitsverbesserer werden auch zur Verbesserung der Tieftemperatur-Schlagzähigkeit verwendet (Epoxy Resins, S. 439, unten - S.440, oben).

Auch in D4 werden Carboxyl-terminierte mit Epoxidharzen verträgliche Kern-Schale Polymere, die der anmeldungsgemäßen Komponente A) entsprechen, beschrieben. A) verbessert u.a. die Zähigkeitseigenschaften von Epoxidharz-Strukturklebern (Spalte 1, Z. 10 - 13) und läßt sich wie ein thermoplastisches Polymer verarbeiten (D4, col 2, lines 20 - 30), so daß zu erwarten war, daß sie die "hot melt adhesive" Eigenschaften der aus D1 bekannten Mischung nicht stört. Es war daher für den Fachmann naheliegend, zur Lösung der gemäß 3.3. genannten Aufgabe Komponente A) den aus D1 bekannten Zusammensetzungen zuzugeben.

Die erfinderische Tätigkeit könnte daher nur durch einen überraschenden Effekt bedingt durch das (oder die) den Anmeldungsgegenstand von D1 unterscheidende(n) Merkmal(e) begründet werden.

- 3.5. Auch wenn man von D4 als dem nächstliegenden Stand der Technik ausgeht (welches zweifellos lösungsmittelfrei applizierbare Epoxid-Strukturkleber aus den Komponenten A) und C) offenbart) könnte eine erfinderische Tätigkeit nur dann anerkannt werden, wenn nachgewiesen wird, daß die verbesserten Tieftemperaturschlagzähigkeitseigenschaften (o.a. überraschenden Effekte) durch das den Anmeldungsgegenstand von D4 unterscheidende Merkmal (= Kombination mit der Komponente B)) bedingt sind. In Spalte 1, Z. 10 -13 von D4 wird bereits erwähnt, daß u.a. die Zähigkeitseigenschaften der Epoxidstrukturkleber durch B) verbessert werden; die Tieftemperatureigenschaften werden nicht erwähnt. Dennoch kann die Bestimmung der Eigenschaften einer bekannten Zusammensetzung nicht eine erfinderische Tätigkeit begründen.

Für den Fachmann der sich nur die Aufgabe gestellt hat weitere derartige Kleber bereitzustellen war es naheliegend weitere mit Epoxid-Klebern mischbare Komponenten in Kombination mit der Zusammensetzung aus A) und C) zu testen, insbesondere wenn sie die Zähigkeitseigenschaften positiv beeinflussen (z.B. die aus D1 bekannten Phenol-terminierten Thermoplasten B)).

4. Nacharbeitbarkeit der Vergleichsbeispiele

Falls die Vergleichsbeispiele zur Begründung der ET wichtig erscheinen, sollten eventuelle Beweisanzeichen für das Vorliegen der Inhaltsstoffe angegeben werden, z.B. wieso man annimmt, daß Vergleichsbeispiel 2 die Lehre der EP 308 664 illustriert.

Neue Patentansprüche

1. Zusammensetzung, herstellbar durch Umsetzung eines Carbonsäureanhydrids oder Carbonsäuredianhydrids mit einem Di- oder Polyamin und einem Polyphenol oder Aminophenol, dadurch gekennzeichnet, daß das stöchiometrische Verhältnis so gewählt wird, daß das Carbonsäureanhydrid in vorzugsweise doppeltem Überschuß gegenüber den Aminogruppen ist und anschließend die verbleibenden Carbonsäureanhydridgruppen oder Carbonsäuregruppen mit einem Polyphenol oder Aminophenol in stöchiometrischem Überschuß so umgesetzt werden, daß das Kondensationsprodukt phenolische oder Amino-Endgruppen trägt.
2. Zusammensetzungen enthaltend
 - A) ein Copolymeres mit mindestens einer Glasübergangstemperatur von -30°C oder niedriger und gegenüber Epoxiden reaktiven Gruppen,
 - B) ein Reaktionsprodukt herstellbar durch Umsetzung eines Carbonsäureanhydrids oder -dianhydrids mit einem Di- oder Polyamin und einem Polyphenol oder Aminophenol gemäß Anspruch 1,
 - C) mindestens ein Epoxidharz.
3. Zusammensetzungen nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente A) ein Copolymeres auf Butadienbasis ist.
4. Zusammensetzungen nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente A) ein carboxylgruppenhaltiges Copolymeres auf der Basis von Butadien-Acrylnitril, Butadien-(Meth)acrylsäureestern, ein Butadien-Acrylnitril-Styrol-Copolymeres oder ein Butadien-(meth)acrylat-Styrol-Copolymeres ist.
5. Zusammensetzung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente A) ein Kern-Schale-Polymer ist, dessen Kernpolymer ein Dien-Polymer oder ein (Meth)-acrylat-Polymer mit einer Glasübergangstemperatur von -30°C oder niedriger und das gegebenenfalls mit 0,01 bis 5 Gew.% eines diolefinischen Comonomers vernetzt sein kann und dessen Schalenpolymer eine

- 2 -

Glasübergangstemperatur von 60°C oder höher hat und das aus Monomeren aus der Gruppe Alkyl(meth)acrylat, (Meth)acrylnitril, (Methyl)-Styrol und olefinisch ungesättigten Carbonsäuren oder Carbonsäureanhydriden oder deren Mischungen aufgebaut ist.

6. Zusammensetzungen nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente A) ein Addukt aus einem Epoxidharz und einem Copolymer gemäß Anspruch 2 bis 5 eingesetzt wird.
7. Zusammensetzung nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente B) aus
 - a) einem Carbonsäureanhydrid ausgewählt aus Maleinsäure-, Bernsteinsäure-, Glutarsäure-, Adipinsäure-, Pimelinsäure-, Korksäure-, Azelainsäure- oder Sebacinsäureanhydrid oder Phthalsäure-, Benzoltricarbonsäureanhydrid, Mellophansäure-, Pyromellitsäure-, 1,8:4,5- bzw. 2,3:6,7-Naphthalin-tetracarbonsäure-, Perylendianhydrid, Biphenyltetracarbonsäure-, Diphenylethertetracarbonsäure-, Diphenylmethanetetracarbonsäure-, 2,2-Diphenylpropanetetracarbonsäure-, Benzophenontetracarbonsäure-dianhydrid oder deren Mischungen und
 - b) einem Polyamin ausgewählt aus Polyethylenglycol-, Polypropylenglycol-, Polyoxytetramethylen- oder Polybutadien-Di- oder Triamin und
 - c) einem Polyphenol oder Aminophenoldurch Kondensationsreaktion hergestellt wurde.
8. Zusammensetzung nach Anspruch 2 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente B) nach Anspruch 7 in einem flüssigen Polyepoxid gelöst wurde.
9. Zusammensetzung nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente B) nach Anspruch 7 mit einem stöchiometrischen Überschuß eines Polyepoxids umgesetzt wurde.
10. Zusammensetzung nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich zu den Komponenten A), B) und C)

- A) einen latenten Härter aus der Gruppe Dicyandiamid, Guanamine, Guanidine, Aminoguanidine, feste aromatische Diamine und/oder einen Härtingsbeschleuniger sowie
- B) gegebenenfalls Weichmacher, Reaktionsverdünner, Rheologie-Hilfsmittel, Füllstoffe, Netzmittel und/oder Alterungsschutzmittel und/oder Stabilisatoren enthält.
11. Verfahren zum Härten der Komponenten A), B), C), D) und gegebenenfalls E) gemäß Anspruch 10 durch Erwärmen der Zusammensetzung auf Temperaturen zwischen 80°C und 210°C, vorzugsweise 120°C bis 180°C.
12. Verwendung der Zusammensetzungen gemäß Anspruch 10 als hochfester, schlagfester Strukturklebstoff im Fahrzeugbau, Flugzeugbau oder Schienenfahrzeugbau.
13. Verwendung der Zusammensetzungen gemäß Anspruch 10 zur Herstellung von Verbundwerkstoffen, als Vergußmassen in der Elektro- bzw. Elektronikindustrie sowie als Die-Attach-Klebstoff bei der Herstellung von Leiterplatten in der Elektronikindustrie.
14. Verfahren zum Verkleben von metallischen und/oder Verbundwerkstoffen gekennzeichnet durch die folgenden wesentlichen Verfahrensschritte
- Aufbringen der Klebstoffzusammensetzung gemäß Anspruch 10 auf mindestens eine der zu fügenden Substratoberflächen gegebenenfalls nach vorheriger Reinigung und/oder Oberflächenbehandlung
 - Fügen der Bauteile
 - gegebenenfalls Vorgelieren der Klebstoffzusammensetzung
 - Aushärten der Verklebung durch Erwärmen der Bauteile auf Temperaturen zwischen 80°C und 210°C, vorzugsweise zwischen 120°C und 180°C.

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference H 3475 PCT	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP99/07143	International filing date (day/month/year) 25 September 1999 (25.09.99)	Priority date (day/month/year) 06 October 1998 (06.10.98)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C08L 63/00, C08G 59/00, C09J 163/00		
Applicant HENKEL TEROSON GMBH		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.

2. This REPORT consists of a total of 8 sheets, including this cover sheet.

☒ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of 3 sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☒ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 28 April 2000 (28.04.00)	Date of completion of this report 22 November 2000 (22.11.2000)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP99/07143

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of *(Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.)*:

☒ the international application as originally filed.

☒ the description, pages 1-22, as originally filed,
 pages _____, filed with the demand,
 pages _____, filed with the letter of _____,
 pages _____, filed with the letter of _____.

☒ the claims. Nos. _____, as originally filed,
 Nos. _____, as amended under Article 19,
 Nos. _____, filed with the demand,
 Nos. 1-14, filed with the letter of 29 September 2000 (29.09.2000),
 Nos. _____, filed with the letter of _____.

☐ the drawings. sheets/fig _____, as originally filed,
 sheets/fig _____, filed with the demand,
 sheets/fig _____, filed with the letter of _____,
 sheets/fig _____, filed with the letter of _____.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

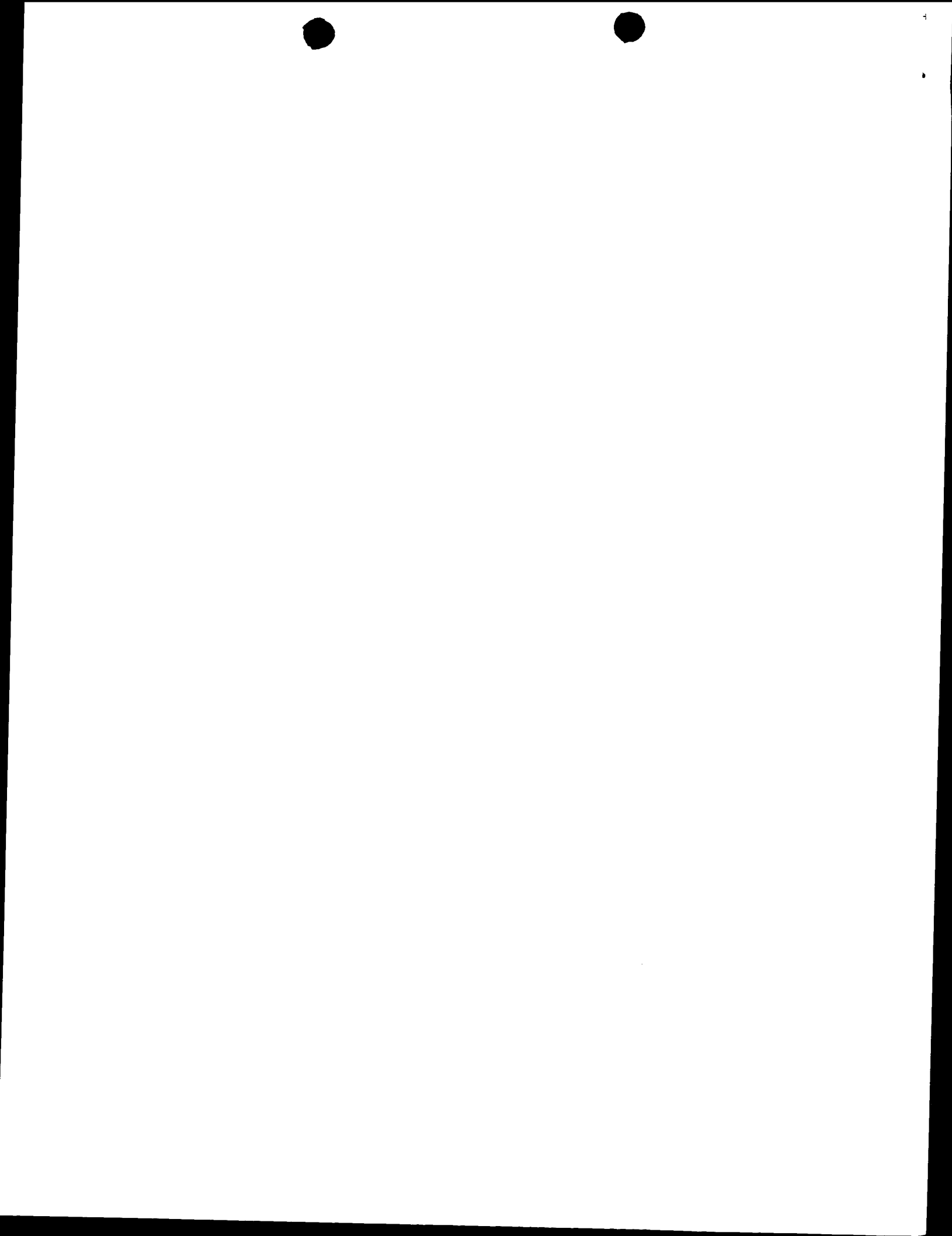
☐ the description, pages _____

☐ the claims. Nos. _____

☐ the drawings. sheets/fig _____

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:



INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP 99/07143

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	2-14	YES
	Claims	1	NO
Inventive step (IS)	Claims		YES
	Claims	1-14	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-14	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

This report makes reference to the following documents:

D1: EP 379 468

D2: EP 258 556

D3: EP 309 190

D4: US 5 686 509

D5: JP 212 9266

(cf. the search report for exact citations of the document excerpts)

1. Novelty of Claim 1

The subject of Claim 1 lacks novelty over the teachings of D1-D3, which describe phenol-terminated PI's (polyetherimides):

Claim 1 claims a product characterized by a specific production method.

- 1.1 The production method used in D1 for producing thermoplastic poly(ether)imides or polyamides B) having phenolic end groups is likewise a two-step process: cf. D1, page 11, lines 8-35, and Examples 1-4. According to these examples, in a first step diamines or polyamines are converted using an excess of carboxylic acid (di)anhydride (a stoichiometric excess of carboxylic acid anhydride to amino

groups), and subsequently the remaining reactive acid groups are converted in stoichiometric proportion using an aminophenol in such a way that the condensation product carries amino end groups. If the wording "in stoichiometric excess" (according to present Claim 1, penultimate line) is interpreted as "in excess of the acid groups that are reactive to aminophenol" (cf. Box VIII, point 1), then this feature is also satisfied according to the examples from D1, and the claimed method does not differ from that described in D1.

1.2 Furthermore, according to general legal practice (of the EPO, for example), such a product is only regarded as novel if it can be proven that other chemical and/or physical properties of the product result from the modified production method. Thus far, however, proof is lacking.

1.3 The fact that lower molecular weights can be achieved by means of an excess of aminophenol is not a differentiating feature of the product:
-the molecular weight is not indicated in present Claim 1; the defined method features also fail to exclude products having higher molecular weights (if there is a slight excess of anhydride to amino groups in step 1, then there is a slight excess of aminophenol in step 2). There was no indication that the molecular weight differed from that of D1 (Example 3, for example).

-furthermore, assuming that Claim 1 is interpreted as indicated in Box VIII, point 1, a stoichiometric excess of aminophenol is used likewise according to D1.

1.4 Present Claim 1 contains no further differences with respect to the method (such as no solvent) derivable from the examples, and they were not shown to have

an effect on the product properties.

2. Inventive step of Claim 1

2.1 Examples 1-3 from D1 show that aminophenol functions as a chain reaction terminator and that higher amounts of aminophenol lead to a reduction of the molecular weight. If a person skilled in the art wanted to produce polymers having a lower molecular weight, which are known to have a lower viscosity and better solubility, it would be obvious to increase the amount of aminophenol.

2.2 With respect to the proportion of carboxylic acid anhydride to diamine, it is not unknown to the expert on polymers that in the polycondensation of two components, an increase of the excess of an educt leads to a reduction of the molecular weight of the polycondensate.

3. Inventive step of compositions comprising A) - C)

3.1 D1 discloses compositions containing compounds B) (thermoplastic phenol-terminated PI) and C), which can be used as adhesives, *inter alia*, for producing bonded materials, and as cast resins in electronic engineering (cf. document excerpts specified in the search report). Both the prepegs and the adhesive films can be produced using solvents or in "hot melt" processes (meaning from the melt). These compounds demonstrate outstanding mechanical strength, for example impact strength (cf. page 2, line 28, page 13, lines 5-7).

Although according to the examples processing is carried out solely with the help of a solvent, D1 clearly suggests to a person skilled in the art ways in which phenol-terminated thermoplastic polyamides and polyimides having a low melt viscosity can be produced, and that this has advantages for the

application of mixtures (cf. D1, page 12, paragraph 3, Examples 1-3). As mentioned by the applicants themselves, too great a reduction in the molecular weight of B) has a negative effect on the mechanical properties of the adhesive (for example, hardness, cf. application page 13, second full paragraph), which is most likely why, according to D1, polymers B) having not very low molecular weights were used. Therefore it does not seem credible, without proof, that according to the teaching of D1 it is not possible to produce solvent-free adhesives that are workable from the melt.

3.2 The claimed compositions (according to Claim 2) differ in that they contain the copolymers A).

3.3 Since there are no comparative trials that demonstrate the properties of C) and B) without component A), it must be assumed that the objective problem to be solved with respect to D1 was that of producing further (impact-resistant) adhesives suitable for the above-mentioned applications.

3.4 (Liquid) carboxyl-terminated butadiene acrylonitrile copolymers corresponding to claimed component A) are known as impact strength enhancers for epoxide resins as well as for epoxide structural adhesives (cf. annex, which contains general knowledge of the field: Epoxy Resins, 1973, page 407, paragraph 3; page 439, last paragraph to page 440, paragraph 1; Duroplaste, 1988, page 119, last paragraph to page 120, paragraph 1, page 553, paragraph 1, table; Enc. Pol. Sci. Eng. 1987, page 363, last paragraph, page 366, paragraphs 2 and 5). These impact strength enhancers are also used to improve the low temperature impact strength (Epoxy Resins, bottom of page 439 to the top of page 440). D4 likewise describes carboxyl-terminated core-shell

polymers which are compatible with epoxide resins and correspond to claimed component A). A) improves, *inter alia*, the strength properties of epoxide resin structural adhesives (column 1, lines 10-13) and can be processed in the same way as a thermoplastic polymer (D4, column 2, lines 20-30), and therefore it was to be expected that A) does not interfere with the "hot melt adhesive" properties of the mixture known from D1. Consequently, it was obvious to a person skilled in the art to add component A) to the compositions known from D1 in order to solve the problem indicated in 3.3.

Therefore an inventive step could be established only on the basis of a surprising effect contingent upon the feature(s) of the subject of the application that differentiate it from D1.

- 3.5 Even if D4 is taken as the closest prior art (which discloses, without a doubt, solvent-free applicable epoxide structural adhesives consisting of components A) and C)), an inventive step could be recognized only if it were proven that the improved low temperature impact strength properties (or other surprising effects) are contingent upon the feature (namely the combination with component B)) that differentiates the claimed subject from D4. It is already mentioned in column 1, lines 10-13 of D4 that the strength properties, *inter alia*, of the epoxide structural adhesives are improved by B); the low temperature properties are not mentioned. Nevertheless, the determination of the properties of a known composition cannot substantiate an inventive step.

For a person skilled in the art whose only aim was to provide further adhesives of this type, it was obvious to test further components that can be mixed

with epoxide adhesives, in combination with the composition consisting of A) and C), in particular if they have a positive effect on the strength properties (for example, the phenol-terminated thermoplastics B) known from D1).

4. Reworkability of the comparative examples

If the comparative examples appear to be important for the establishment of inventive step, then potential evidence substantiating the presence of the constituent materials should be provided, for example why it is assumed that comparative Example 2 illustrates the teaching of EP 308 664.

VIII. Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

1. According to Examples 1, 2 and 3 from D1, the aminophenol functions as a chain reaction terminator; therefore, when a carboxylic acid dianhydride is used as an educt, it appears primarily that the acid residues in the polyamide chain react with the aminophenol, while the second anhydride group remains for the subsequent cyclization to the polyimide, meaning that said group is inert in the conditions of the second method step.
Since, in the application, not only phenol- (or amino-) terminated polyamides are likewise to be obtained, but also polyimides, the wording "in stoichiometric excess" in the penultimate line of Claim 1 is interpreted as a stoichiometric excess with respect to the reactive acid groups. Were this not the case, then, if an excess of the aminophenol with respect to all of the acid groups present in the polymer were selected and the conditions were such that all of the carboxyl groups would react with the aminophenol, there would not be any acid residues left over for cyclization to the polyimide.
2. The wording "preferably in doubled" is not a restrictive feature.

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Assistant Commissioner for Patents
United States Patent and Trademark
Office
Box PCT
Washington, D.C. 20231
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 25 May 2000 (25.05.00)	
International application No. PCT/EP99/07143	Applicant's or agent's file reference H 3475 PCT
International filing date (day/month/year) 25 September 1999 (25.09.99)	Priority date (day/month/year) 06 October 1998 (06.10.98)
Applicant SCHENKEL, Hubert	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:



in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:

28 April 2000 (28.04.00)



in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election



was



was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Authorized officer

Claudio Borton

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

Telephone No.: (41-22) 338.83.38
